

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—99714

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和55年(1980)7月30日

H 01 G 9/00

7924—5E

発明の数 1

// H 01 B 1/04

6762—5E

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 電気二重層キャパシター

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑯ 特 願 昭54—7768

⑰ 発 明 者 村中孝義

⑱ 出 願 昭54(1979)1月25日

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑲ 発 明 者 西野敦

⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

門真市大字門真1006番地

㉑ 発 明 者 田島巖

㉒ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

電気二重層キャパシター

2、特許請求の範囲

(1) 分極性電極と電解質界面で形成される電気二重層を利用した電気二重層キャパシターにおいて、分極性電極として炭素繊維を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシター。

(2) 分極性電極として、炭素繊維を賦活した活性炭繊維を用いたことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の電気二重層キャパシター。

(3) 分極性電極として、抄紙状の活性炭繊維を用いたことを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の電気二重層キャパシター。

(4) 分極性電極として、フェノール系炭素繊維を用いたことを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の電気二重層キャパシター。

3、発明の詳細な説明

本発明は電気二重層キャパシターに関するもの

で、更に詳細に説明すれば、分極性電極として炭素繊維を用いることにより、分極性電極の加工性、利用効率を改善するとともに、単位体積当りの充電容量の大きい電気二重層キャパシターを提供するものである。

従来、この種の電気二重層キャパシターの分極性電極としては、アルミニウムのような金属の薄板、ネットまたはパンチングメタルをそのまま用いるか、若しくはこれらの集電体金属表面をエッチング処理などにより表面を粗面化したものを金属集電体として、この両表面に、活性炭からなる分極性電極材料を成型プレスするか、またはゴム状のものを圧延ロールにかけて担持させることにより分極性電極を製造していた。

しかしながら、このような集電体を用いて製造した分極性電極は金属集電体と活性炭電極との接触が強固でなく、特に圧延ローラにかけて薄くした分極性電極を巻回して渦巻き構造にしたものは、集電体の外側の活性炭電極層と集電体の内側の活性炭電極層とは応力がそれぞれ逆にかかるため、

集電体と活性炭電極との接触は一層弱くなり、このため電気二重層キャパシタの内部抵抗が次第に増大したり、活性炭電極層の利用効率が次第に低下する等の欠点があった。

また前述の従来の構造の場合、電気二重層キャパシタを大量に量産するときに、これらの問題は更に深刻である。すなわち、分極性電極を渦巻状に巻回するときに生じる集電体と活性炭電極層との剝離、脱落等による容量のバラツキや活性炭電極層の利用効率の低下や使用時に内部抵抗が増大し、容量変化や充電時間のバラツキ等が生じ、商品価値上重要な問題となっている。

本発明ではこれらの欠点を解決するために、分極性電極に炭素繊維を用いたものである。

先ず、本発明で用いる炭素繊維について詳述すると、本発明の目的にかなう炭素繊維は、表面積が大きく、電気抵抗が小さく、薄片状の渦巻形状の加工に必要な柔軟性と引張強度と長期間の電解質に耐える耐薬品性とを有さねばならない。

このような目的にかなう炭素繊維を類別すると、

80%以上では、電気抵抗、柔軟性、炭素繊維強度等は優れているが、表面積が小となり単位体積当りの電気容量が小となるので好ましくない。

表1にそれぞれ種類の異なる炭素繊維の特長を示している。

以下余白

フェノール系(硬化ノボラック繊維)、レーヨン系、アクリル系、ビッチ系の四種類がある。また、これらの原料繊維を用いて、炭素繊維化あるいは活性炭繊維化する方法を示すと図のようになる。

この図から理解できるように、原料繊維を直接炭化、賦活する方法と、一旦炭素繊維化したあとに賦活する方法とがある。一般的には、一度炭素繊維化した後に、水蒸気と窒素からなる混合ガス雰囲気下で700~800℃の温度で賦活化を行なう。また、一般に、炭素繊維の表面積と電気抵抗、柔軟性とは反比例の関係にあるので、炭素繊維から活性炭繊維に賦活するに従って表面積の増大がともない、炭化収率は低下し、電気抵抗、柔軟性は悪くなる。電気二重層キャパシタの分極性電極として用いるためには、原料繊維の種類によって異なるが、炭化収率は10~80%程度が好ましく、炭化収率が10%以下では表面積は大になるが、原料繊維によっては柔軟性がなくなり、渦巻状に巻回したり、集電体加工時の機械的強度に耐えられなくなる。また、逆に炭化収率

炭素繊維の種類	フェノール系	レーヨン系	アクリル系	ビッチ系	ヤシガラ粒状
表面積 (m ² /g)	1500~2000	1400	900	700	800
引張強度 (kg/cm ²)	50~70	5~10	200~250	60	—
引張伸び率 (%)	2000~3000	1000~2000	2000~3000	3000~3500	—
電気比抵抗 (×10 ⁻⁹ Ω・cm)	1000~3000	2000~5000	800~1000	2000~3000	—
電極形状	フェノール系・マツ状	有	有	有	無
クロム酸(平膜・線状)	有	無	無	無	無
ベーパー状	有	有	無	無	有
不活性電極としての炭素繊維の主な特徴	強くて柔軟性に優れ、電極として最適	硬くて絹々もろい	硬くて絹々もろいが、ヤシガラ炭より優れる	硬くて絹々もろいが、ヤシガラ炭より優れている	薄片の電極にするには集電体が必要で容量効率が極めて小である

この表1より明らかなように、アクリル系、ビッチ系は、一般に少々柔軟性にかけ、また表面積が少々小さい。また、レーヨン系は表面積が大であるが、繊維がもろく、またフェルト状の炭素繊維は普及しているが、抄紙化が困難で、ペーパー状は可能であり、耐薬品性、耐水性に問題がある。一方、フェノール系炭素繊維は硬化ノボラック繊維を原料とするもので、このフェノール系炭素繊維は硬化ノボラック繊維が不溶解性で且つ熱収縮が小さいために原料繊維を予め不融化する必要がなく、織物や不織布がそのまま活性炭化ができ、また強く柔軟性に優れているので、電気二重層キャパシターの分極性電極として、特に優れている。また、フェノール系炭素繊維を原料にした抄紙化には数々の特長を有し、特にフェノール系炭素繊維を原料にバインダーとして特殊カイノール（日本カイノール株式会社製フェノール系繊維の商品名）を用いて抄紙化したものは、柔軟性、電気抵抗、耐水性、耐薬品性、巻回加工強度、加工精度、電気容量、コスト等の数々の面で極めて優

れた特長を有することが認められた。

次に、従来例を参考に、本発明の具体的実施例を詳述する。

先ず従来例として、粉末ヤシガラ炭を原料にアルミニウムのパンチングメタル（ $t=0.1\text{mm}$ ）のエッチング処理を施したものを集電体とし、この集電体の両面に厚み 200μ の活性炭電極層を圧延により加工処理し、電極寸法（ $20\text{mm}\times 2.5\text{mm}\times 600\mu$ ）の形状に切断して電極を得た。これに公知の方法で、アルミニウムのリードを取付け、そして2枚の電極間にポリプロピレンのセパレーターを挟み込み、巻き取り機で、渦巻状に巻き取る。そして、これを直径 $16\text{mm}\phi$ 、長さ 33mm のアルミニウムのケースに入れ、ケース溝入れ、蓋のとりつけ、電解液の注入（真空含浸）、かしめ封口を行なうことにより従来品を得た。

次に、本発明品について述べると、レーヨン系フェルト状活性炭繊維、アクリル系フェルト状活性炭繊維、ビッチ系フェルト状活性炭繊維、フェノール系フェルト状活性炭繊維、フェノール系ク

ロス状活性炭繊維、フェノール系抄紙状活性炭繊維からなるそれぞれの活性炭繊維原料を用い、これを分極性電極形状（ $20\text{mm}\times 2.5\text{mm}\times 0.6\text{mm}$ ）に切断し、それぞれの活性炭繊維の電極間にPTFE系のセパレーターを挟み込み、巻き取り機で渦巻状に巻き取る。この時、対極の端面のみ 1mm 程度の段差を設けて巻き取る。電極の取り出しはアルミニウム導線を用い、アルミニウム粉末を用いたプラズマ溶射法により、両端面から両極の集電とリード端子とを同時に形成する。このようにして得られた活性炭繊維からなる電極を前述の従来品と同様な方法で、組立、ハウジングを行ない、そして電解質としてはプロピレンカーボネート-1Mテトラエチルアンモニウムパークロレートを用いた。

このようにして製作した本発明品と従来品との特性を表2に比較して示している。

この表2から判るように、分極性電極として活性炭繊維を用いた本発明によれば、単位体積当りの容量、内部抵抗を著しく改善することができる。

表 2

従来例（ヤシガラ炭）	電極層の厚さ mm	見掛け電極体積 cm^3	単位体積当りの容量 F/cm^3
レーヨン系フェルト状	0.6	2.5	41
アクリル系フェルト状	0.6	2.5	190
ビッチ系フェルト状	0.6	2.5	265
フェノール系フェルト状	0.6	2.5	415
フェノール系クロロス状	0.6	2.5	520
フェノール系ペーパー状	0.6	2.5	695
本 発 明 品	0.6	2.5	765

また、炭素繊維とこれを賦活することにより得られる活性炭繊維とを用いた場合における特性を比較するために、フェノール系フェルト状炭素繊維をそれぞれ炭化収率のみを変化させた炭素繊維原料として用い、そして前述した活性炭繊維を用いた実施例と同様な方法で分極性電極とし、さらに電気二重層キャパシターとしての完成品とした場合の特性を調べた。この結果を表3に示しており、この表3から判るように炭素繊維の状態であっても、前述の活性炭繊維と同様に単位体積当りの容量、内部抵抗を著しく改善することができる。

以下 余 白

表 3

炭化収率	単位体積当りの容量	内部抵抗
フェノール系炭素繊維		
90	20	0.015
60	240	0.06
30	475	0.11
10	620	0.14

以上のように本発明の電気二重層キャパシターによれば、単位体積当りの容量、内部抵抗を著しく改善することができるだけでなく、品質の安定化、歩留改善、価格低減を図ることができ、その工業的価値は極めて大なるものである。

4、図面の簡単な説明

図は本発明の電気二重層キャパシターで用いる炭素繊維化または活性炭繊維化する方法を説明するための図である。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

